

EUROPEAN PATENT OFFICE

①

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10272365
PUBLICATION DATE : 13-10-98

APPLICATION DATE : 28-03-97
APPLICATION NUMBER : 09092735

APPLICANT : NICHIAS CORP;

INVENTOR : FURUYA YUMIKO;

INT.CL. : B01J 29/48 B01D 53/86 B01J 29/44

TITLE : DEDORIZATION CATALYST AND ELEMENT FOR DEODORIZATION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst that can effectively remove sulfur-containing compounds, which are compounds causing malodor in living environments, by coating a zeolite, to which silver ion is joined by an ion exchange reaction, with a metal oxide catalyst, which can convert mercaptanes in the air into alkyl disulfide.

SOLUTION: To produce the catalyst to be used for deodorization of air containing sulfur-containing compounds such as mercaptanes, methyl sulfide, etc., zeolite to which silver ion is joined by an ion exchange reaction (hereafter called as silver ion-exchanged zeolite) is so treated as to be coated with a coating of a metal oxide catalyst which can convert mercaptanes in air into alkyl disulfide. Alternatively, silver ion-exchanged zeolite is deposited on a honeycomb structure body and the surface is coated with a metal oxide catalyst which can convert mercaptanes in air into alkyl disulfide to produced an deodorization element. Manganese oxide, iron oxide, cobalt oxide, etc., in fine powder state with high specific surface area are preferably used as the metal oxide catalyst.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-272365

(43) 公開日 平成10年(1998)10月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
B 0 1 J 29/48	Z A B	B 0 1 J 29/48 Z A B A
B 0 1 D 53/86		29/44 A
B 0 1 J 29/44		B 0 1 D 53/36 H

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-92735

(22) 出願日 平成9年(1997)3月28日

(71) 出願人 000110804

ニチアス株式会社

東京都港区芝大門1丁目1番26号

(72) 発明者 田辺 淳

横浜市保土ヶ谷区法泉1-18-21-608

(72) 発明者 古屋 由美子

神奈川県相模原市大野台5-20-6

(74) 代理人 弁理士 板井 一雄

(54) 【発明の名称】 脱臭触媒および脱臭用素子

(57) 【要約】

【課題】 生活環境で発生する悪臭の原因化合物の中でも特に不快臭を感じさせる含イオウ化合物の除去に有効な触媒を提供する。

【解決手段】 イオン交換反応により銀イオンを結合させたゼオライトをハニカム構造体に担持させ、該ゼオライトを担持したハニカム構造体の表面を、空気中のメルカプタンを二硫化アルキルに変換可能な金属酸化物触媒で被覆して脱臭用素子とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン交換反応により銀イオンを結合させたゼオライト、および空気中のメルカプタンを二硫化アルキルに変換可能な金属酸化物触媒よりなり、上記ゼオライトが上記金属酸化物触媒で被覆されていることを特徴とする、含イオウ化合物を含有する空気を脱臭するための触媒。

【請求項2】 イオン交換反応により銀イオンを結合させたゼオライトをハニカム構造体に担持させ、該ゼオライトを担持したハニカム構造体の表面を、空気中のメルカプタンを二硫化アルキルに変換可能な金属酸化物触媒で被覆してなる、含イオウ化合物を含有する空気の脱臭用素子。

【請求項3】 金属酸化物触媒が二酸化マンガ、酸化鉄、または酸化コバルトからなるものである請求項1記載の触媒。

【請求項4】 金属酸化物触媒が二酸化マンガ、酸化鉄、または酸化コバルトからなるものである請求項2記載の脱臭用素子。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、生活環境で発生するメルカプタン、トリメチルアミン、硫化メチル、二硫化メチル等の含イオウ化合物を含有しそれにより不快臭を感じさせる空気の脱臭に使用する触媒、および脱臭用素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】生活環境で発生する臭気性ガスには硫化水素、メチルメルカプタン、アンモニア、トリメチルアミン、硫化メチル、二硫化メチル等がある。これらを含む空気の不快臭を解消または軽減する手段としては、大別して吸着剤を使用する方法と触媒を用いて有臭ガスを分解する方法とがある。一般に、触媒は吸着剤よりも使用可能期間が長いので、再生装置を用意にくい生活環境内での低コスト脱臭手段として好適なものである。

【0003】しかしながら、悪臭原因物質のいずれにも有効な触媒はないので、臭気成分の種類に応じて複数の触媒を併用するなどの対策が必要である。

【0004】また、メチルメルカプタン等の酸性含イオウ化合物は硫化アルキル等中性含イオウ化合物の酸化に有効な触媒の活性を短期間に劣化させる場合があり、併用する触媒の配置にも工夫が必要とされている（たとえば特開平7-328388号公報）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、生活環境で発生する悪臭の原因化合物の中でも特に不快臭を感じさせる含イオウ化合物の除去に有効な触媒を提供することにある。

【0006】本発明の他の目的は、メチルメルカプタン

のような酸性含イオウ化合物と硫化メチル、二硫化メチルのような中性含イオウ化合物とを含むことにより不快臭を感じさせる空気の脱臭に長期間有効な触媒を提供することにある。

【0007】本発明のさらに別の目的は、上述のような不快臭ある酸性含イオウ化合物と中性含イオウ化合物とを含む空気の脱臭に長期間有効な触媒がその脱臭作用を最も効果的に発揮可能な態様で担持された脱臭素子を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明が提供することに成功した脱臭触媒は、イオン交換反応により銀イオンを結合させたゼオライト（以下、銀イオン置換ゼオライトという）および空気中のメルカプタンを二硫化アルキルに変換可能な金属酸化物触媒よりなり、上記ゼオライトが上記金属酸化物触媒で被覆されていることを特徴とするものである。

【0009】本発明はまた、銀イオン置換ゼオライトをハニカム構造体に担持させ、該銀イオン置換ゼオライトを担持したハニカム構造体の表面を、空気中のメルカプタンを二硫化アルキルに変換可能な金属酸化物触媒で被覆してなる、環境中で発生した含イオウ化合物のガスにより不快臭を有する空気の脱臭用素子を提供するものである。

【0010】なお、銀イオン置換ゼオライトは、中性含イオウ化合物の酸化を促進する作用に優れている触媒である。

【0011】上述のような本発明の触媒および脱臭用素子を用いた空気の脱臭処理における脱臭機構はまだ完全には解明されていないが、酸性ガスに触れると触媒活性が急速に劣化する銀イオン置換ゼオライトが金属酸化物触媒層に保護されていて酸性ガスに直接触れないようになっていること、および、銀イオン置換ゼオライトの骨格部分が含イオウ化合物を吸脱着する作用を有することの二つにより、長期間使用しても二つの触媒が活性を失うことなく協同してさまざまな含イオウ化合物の酸化を効率よく促進するものと推察される。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明で使用する2種類の触媒中、金属酸化物触媒は、空気中のメルカプタンを二硫化アルキルに変換可能なものであることが必要である。そのような金属酸化物触媒は市販されており、比表面積の大きい微粉末状の二酸化マンガ、酸化鉄、酸化コバルト等からなるものである。

【0013】一方、銀イオン置換ゼオライトは、ゼオライトにイオン交換反応により銀イオンを結合させる方法により調製することができる。イオン交換反応による銀イオン置換ゼオライトの調製は容易であって、水溶性銀塩たとえば硝酸銀の水溶液をゼオライトに接触させることによりゼオライトのアルカリ金属イオンを銀イオンに

置換し、その後、純水で洗浄し乾燥すればよい。イオン交換は、ゼオライト中の陽イオンの少なくとも20%、望ましくは50%以上が銀イオンに置換されるように行う（これにより原料ゼオライトの重量に対し約0.1～15%の銀が導入される）。

【0014】基体のゼオライトとしては細孔径が4.3 Å以上の、フォージャサイト型（X型、Y型）、モルデナイト型、ペンタシル型（ZSM-5）などと呼ばれているタイプのものが好適であり、中でもZSM-5が好ましい。A型ゼオライトは細孔径が小さすぎて、硫化アルキルなど分子径の大きい含イオウ化合物の処理には適しない。

【0015】金属酸化物触媒と銀イオン置換ゼオライトをハニカム構造体に担持させる場合に使用するハニカム構造体としては、触媒や吸着剤の担体として周知の、空隙率の高い紙から作られたものが適当である。この種のハニカム構造体は、紙の繊維間空隙に銀イオン置換ゼオライトを充填しその上を金属酸化物触媒で被覆することで二つの触媒が確実に担持された素子とすることができ、また軽く、さらに空気処理に適した形状をしているので好ましい。

【0016】ハニカム構造体に2種類の触媒を担持させる場合は、銀イオン置換ゼオライトを最初に担持させる。担持させる方法は任意であって、①ゼオライトを水中に分散させ、それをいわゆるウォッシュコート法によりハニカム構造体中含浸させ、過剰の付着液を除いたのち銀イオン交換反応を行い、ハニカム構造体を構成する紙の繊維間空隙に銀イオン置換ゼオライト粒子が入り込んだ状態にする方法；②あらかじめ調製した銀イオン置換ゼオライトを水中に分散させ、それをハニカム構造体中含浸後、乾燥する方法；などがある（可能ならば、ハニカム構造体製造用の原紙の段階で銀イオン置換ゼオライトまたはゼオライトを担持させてもよい）。その後、結合剤を添加した金属酸化物触媒の分散液をウォッシュコートするか浸漬法により付着させてハニカム構造体の全表面を金属酸化物触媒で被覆すれば、ハニカム構造体と共に銀イオン置換ゼオライトも金属酸化物触媒で被覆された本発明の脱臭用素子が得られる。

【0017】ハニカム構造体に担持させる銀イオン置換ゼオライトと金属酸化物触媒の比率は特に限定されるものではなく、被処理空気中の含イオウ化合物の種類や組成比に応じて適宜変更することができる。しかしながら、いかなる場合も、金属酸化物触媒は銀イオン置換ゼ

オライトを完全に被覆するのに十分な量が必要であることはもちろんである。一方、金属酸化物触媒層は厚すぎると剥落しやすくなったり銀イオン置換ゼオライトに対して遮断層として作用したりするので、層厚が過大にならないようにすることが望ましい。

【0018】本発明の脱臭触媒は、銀イオン置換ゼオライトが金属酸化物触媒で被覆されていればよく、担体が上記例のハニカム構造体に限られるわけではない。また、担体をまったく用いない状態で、すなわち銀イオン置換ゼオライトの粒子表面を金属酸化物触媒で被覆した粒状触媒の状態、適当な通気性容器に収容して使用することも可能である。

【0019】本発明の触媒および脱臭用素子は上述のような特性のものであることによりメルカプタンのような酸性の含イオウ化合物と中性の含イオウ化合物とを含む空気の脱臭に特に有効なものであるが、酸性ガスを含まない空気の脱臭にも有効なものであることは言うまでもない。

【0020】

【実施例】厚さ0.2mm、目付け50g/m²のセラミック繊維紙からなるハニカム構造の担体（通気間隙の長さ400mm）にZSM-5型ゼオライト（SiO₂/Al₂O₃モル比=50）をウォッシュコート法により担持させ、100℃で乾燥後、空気中500℃で2時間焼成した。この後、0.5N硝酸銀水溶液に2時間浸漬してイオン交換反応を生じさせ、純水で洗浄後乾燥して、ゼオライトを銀イオン置換ゼオライトに変換した。この銀イオン置換ゼオライト担持ハニカム構造体を二酸化マンガンスラリー（結合剤としてのシリカゾルが添加されたもの）に浸漬し、次いでエアブローして過剰の二酸化マンガンスラリーを除いてから乾燥して、本発明の脱臭用素子を得た。この素子における銀イオンは0.6重量%、二酸化マンガ触媒は18重量%であった。

【0021】次に、上記脱臭用素子を用いて脱臭実験を行なった。実験は、メチルメルカプタン、硫化メチルおよび二硫化メチルをそれぞれ10ppm含有させた空気（温度20℃、湿度50%RH）を素子の通気間隙に風速2m/secで流し続け、通風開始1分後から180分後まで、60分ごとに出口ガスを採取して組成を分析することにより行なった。実験結果は表1のとおりであった。

【0022】

【表1】 出口ガス濃度（ppm）

	メチルメルカプタン	硫化メチル	二硫化メチル
1分後	0	0	0
60分後	0	0	0
120分後	0	2	0
180分後	0	3	1

【0023】

【発明の効果】本発明によれば、硫化メチル、二硫化メ

チル等の中性含イオウ化合物と共に酸性のメルカプタンを含有する空気を確実に効率よく処理して無臭化する

(4)

特開平10-272365

ことが可能になる。

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 21:04:07 JST 06/13/2008

Dictionary: Last updated 05/30/2008 / Priority:

CLAIM + DETAILED DESCRIPTION**[Claim(s)]**

[Claim 1] The catalyst for deodorizing the air containing a sulfur containing compound which consists of a metal oxide catalyst convertible into an alkyl disulfide mercaptan in the zeolite which combined silver ion by an ionic exchange reaction, and the air, and is characterized by covering the above-mentioned zeolite with the above-mentioned metal oxide catalyst.

[Claim 2] The element for deodorization of the air containing the sulfur containing compound which covers mercaptan in the air with a metal oxide catalyst convertible into an alkyl disulfide for the surface of the honeycomb structure which the honeycomb structure was made to support the zeolite which combined silver ion by an ionic exchange reaction, and supported this zeolite.

[Claim 3] The catalyst according to claim 1 which is what a metal oxide catalyst becomes from manganese dioxide, iron oxide, or cobalt oxide.

[Claim 4] The element for deodorization according to claim 2 which is what a metal oxide catalyst becomes from manganese dioxide, iron oxide, or cobalt oxide.

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the catalyst used for deodorization of the air in which sulfur containing compounds, such as mercaptan generated in a living environment, trimethylamine, dimethyl sulfide, and 2 dimethyl sulfide, are contained, and an unpleasant smell is given by that cause, and the element for deodorization.

[0002]

[Description of the Prior Art] There are hydrogen sulfide, methyl mercaptan, ammonia, trimethylamine, dimethyl sulfide, 2 dimethyl sulfide, etc. in the bad smell nature gas which occurs in a living environment. There are a method of dividing roughly and using adsorbent as a means to cancel or reduce the unpleasant smell of the air containing these, and the method of decomposing owner smell gas using a catalyst. Generally, since the estimated usable period is longer than adsorbent, a catalyst is suitable as a low cost deodorization means within the living environment which cannot prepare playback equipment easily.

[0003] However, since there is no catalyst effective in all of a bad smell causative agent, the measure against using two or more catalysts together according to the kind of bad smell ingredient etc. is required.

[0004] Moreover, the device is needed also for arrangement of the catalyst made [acid sulfur containing compounds such as methyl mercaptan,] deteriorate for a short period of time the activity of a catalyst effective in oxidization of neutral sulfur containing compounds, such as an alkyl sulfide, and used together (for example, JP,H7-328388,A).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer a catalyst effective in removal of the sulfur containing compound in which an unpleasant smell is given also especially in the cause compound of a bad smell generated in a living environment.

[0006] Other purposes of this invention are to offer a catalyst effective in deodorization of the air in which an unpleasant smell is given for a long period of time by including an acid sulfur containing compound like methyl mercaptan, and a neutral sulfur containing compound like dimethyl sulfide and 2 dimethyl sulfide.

[0007] Still more nearly another purpose of this invention has a catalyst effective in deodorization of the air containing the above unpleasant smell **** acidity sulfur containing compounds and a neutral sulfur containing compound for a long period of time in offering the deodorization element most effectively supported with the mode which can be demonstrated in the deodorization operation.

[0008]

[Means for Solving the Problem] [the deodorization catalyst which succeeded in this invention providing] Mercaptan in the zeolite (henceforth silver ion substitution zeolite) which combined silver ion by an ionic exchange reaction, and the air is consisted of a metal oxide catalyst convertible into an alkyl disulfide, and it is characterized by covering the above-mentioned zeolite with the above-mentioned metal oxide catalyst. [0009] This invention makes a honeycomb structure support silver ion substitution zeolite again. The element for deodorization of the air which has an unpleasant

smell by the gas of a sulfur containing compound which generated the surface of the honeycomb structure which supported this silver ion substitution zeolite in the environment which covers mercaptan in the air with a metal oxide catalyst convertible into an alkyl disulfide is offered. [0010] In addition, silver ion substitution zeolite is a catalyst excellent in the operation which promotes oxidization of a neutral sulfur containing compound.

[0011] Although the deodorization mechanism in deodorization processing of the air using the catalyst and the element for deodorization of above this inventions has not been solved completely yet The silver ion substitution zeolite in which catalyst activity will deteriorate quickly if acid gas is touched is protected by the metal oxide catalyst layer, and contacts acid gas directly, And it is guessed that oxidization of various sulfur containing compounds is cooperatively promoted efficiently by two of having the operation to which the frame portion of silver ion substitution zeolite carries out the adsorption and desorption of the sulfur containing compound, without two catalysts losing activity even if it uses it for a long period of time.

[0012]

[Embodiment of the Invention] A metal oxide catalyst requires that mercaptan in the air should be convertible for an alkyl disulfide among two kinds of catalysts used by this invention. Such a metal oxide catalyst is marketed and consists of manganese dioxide of the shape of fine powder with large specific surface area, iron oxide, cobalt oxide, etc.

[0013] On the other hand, silver ion substitution zeolite can be prepared by the method of combining silver ion with zeolite by an ionic exchange reaction. By being easy and contacting the solution of a water-soluble silver salt, for example, silver nitrate, to zeolite, manufacture of the silver ion substitution zeolite by an ionic exchange reaction replaces the alkaline metal ion of zeolite by silver ion, and should just wash and dry it with pure water after that. Even if there are few positive ions in zeolite, ionic exchange is performed 20% so that it may be replaced by silver ion 50% or more of desirably (thereby, about 0.1 to 15% of silver is introduced to the weight of materials zeolite).

[0014] The thing of the type with which the pole diameter is called the faujasite type (X type, Y type) of 4.3A or more, the Molde night type, the pen TASHIRU type (ZSM-5), etc. as zeolite of a base is suitable, and ZSM-5 are especially desirable. A type zeolite has a too small pole diameter, and an alkyl sulfide etc. is not suitable for processing of the large sulfur containing compound of the diameter of a molecule.

[0015] What was made from well-known paper with high percentage of void as a carrier of a catalyst or adsorbent as a honeycomb structure used when making a honeycomb structure support a metal oxide catalyst and silver ion substitution zeolite is suitable. Two catalysts can use this kind of honeycomb structure as the element supported certainly by filling up the opening between fibers of paper with silver ion substitution zeolite, and covering an it top with a metal oxide catalyst, and it is light, and since it is carrying out form of having been further suitable for air processing, it is desirable.

[0016] When making a honeycomb structure support two kinds of catalysts, silver ion substitution zeolite is made to support first. The method of making it support is arbitrary, and ** zeolite is distributed underwater. It is infiltrated into a honeycomb structure what is called by a wash coat method. method;** changed into the state where silver ion substitution zeolite particles entered into the opening between fibers of the paper which performs a silver ionic exchange reaction after removing superfluous adhesion liquid, and constitutes a honeycomb structure -- [the silver ion substitution zeolite prepared beforehand is distributed underwater, and / it / after sinking into a honeycomb structure] There is method; to dry (as long as it is possible, you may make silver ion substitution zeolite or zeolite support in the stage of the stencil paper for honeycomb structure manufacture). Then, if carry out the wash coat of the dispersion liquid of the metal oxide catalyst which added the binding material, or it is made to adhere by the immersing method and all the surfaces of a honeycomb structure are covered with a metal oxide catalyst, the element for deodorization of this invention by which silver ion substitution zeolite was also covered with the metal oxide catalyst with the honeycomb structure will be obtained.

[0017] The ratio in particular of the silver ion substitution zeolite which a honeycomb structure is made to support, and a metal oxide catalyst is not limited, and can be suitably changed according to the kind and composition ratio of a sulfur containing compound in the processed air. However, in any cases, it is natural that sufficient quantity to cover silver ion substitution zeolite completely is required for a metal oxide catalyst. On the other hand, since it becomes or acts as an interception layer to silver ion substitution zeolite that it will be easy to exfoliate if a metal oxide catalyst layer is too thick, it is desirable to keep layer thickness from becoming excessive.

[0018] A carrier is not necessarily restricted [deodorization catalyst of this invention] to the honeycomb structure of the above-mentioned example that silver ion substitution zeolite should just be covered with the metal oxide catalyst. Moreover, it is in the state where a carrier is not used at all, namely, is in the state of the pellet type catalyst which covered the particle surface of silver ion substitution zeolite with the metal oxide catalyst, and it is also possible to use it, accommodating in a suitable breathability container.

[0019] Although the catalyst and the element for deodorization of this invention are especially effective in deodorization of the air which contains an acid sulfur containing compound like mercaptan, and a neutral sulfur containing compound by being the thing of the above characteristics, it cannot be overemphasized that it is effective also in deodorization of the air which does not contain acid gas.

[0020]

[Example] It is the wash coat method about ZSM-5 type zeolite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio =50) to the carrier (400mm in length of a ventilation gap) of the honeycomb structure which consists of 0.2mm in thickness, and 50g/m² of superintendent officers' ceramic fiber paper. It was made to support and calcinated at 500 degrees C after dryness and among the air at 100 degrees C for 2 hours. Then, it was immersed in 0.5N silver nitrate solution for 2 hours, the ionic exchange reaction was produced, it dried after washing with pure water, and zeolite was changed into silver ion substitution zeolite. This silver ion substitution zeolite support honeycomb structure was immersed in the manganese

dioxide slurry (silica as a binding material thing by which sol was added), after carrying out the air blow subsequently and removing the superfluous manganese dioxide slurry, it dried, and the element for deodorization of this invention was obtained. The silver ion in this element was 0.6 weight %, and the manganese dioxide catalyst was 18 weight %.

[0021] Next, the deodorization experiment was conducted using the above-mentioned element for deodorization. An experiment continues passing the air (temperature of 20 degrees C, humidity 50%RH) which made methyl mercaptan, dimethyl sulfide, and 10 ppm of 2 dimethyl sulfide contain, respectively at 2m/sec wind velocity in the ventilation gap of an element, and is 180 minutes after after [of a ventilation start] 1 minute. It carried out by extracting outlet gas every 60 minutes and analyzing composition. The experimental result was as in Table 1.

[0022]

[Table 1] Outlet gas concentration (ppm)

Methyl mercaptan Dimethyl sulfide 00 after [of the after / 1 minute / of 2 dimethyl sulfide] 00060 minutes 0 After 120 Minutes 0 2 0 After 180 Minutes 0 3 1 [0023]

[Effect of the Invention] According to this invention, it becomes possible to process the air containing acid mercaptan certainly and efficiently, and to carry out non-bromination with neutral sulfur containing compounds, such as dimethyl sulfide and 2 dimethyl sulfide.

[Translation done.]